

## Liquid coatings.

Patent number: EP0008344

Publication date: 1980-03-05

Inventor: DORFFEL JORG DR; SPEIER PETER; HANKELAUS KARL-HEINZ

Applicant: HUELS CHEMISCHE WERKE AG (DE)

Classification:

- international: C09D3/66; C08G63/18

- european: C08G63/183; C08G63/672; C09D167/02

Application number: EP19790102288 19790705

Priority number(s): DE19782837522 19780828; DE19792909080 19790308

Also published as:

- EP0008344 (A3)
- EP0008344 (B1)

Cited documents:

- FR2242448
- FR2286866
- FR2280694
- DE1807776
- DE1805185

more >

### Abstract of EP0008344

1. A liquid coating composition consisting of a mixture of a binder, a conventional solvent and optionally conventional assistants, the binder being A. 45 to 5 % by weight of an aminoplast and B. 55 to 95 % by weight of an at least bifunctional linear polyester or polyester mixture having a molecular weight of 1500 to 5000 and bearing predominantly free hydroxyl end groups optionally together with free carboxyl end groups, and the polyester constituting component B being obtained by condensation of I. butanediol, neopentyl glycol and optionally propanediol, with II. predominantly aromatic, but also aliphatic, dicarboxylic acids of 4 to 12 carbon atoms in the chain, characterized in that component I is a mixture of I.1 5 to 30 mol % of butanediol-(1,n), where n is 3 or 4, and II.2 95 to 70 mol % of neopentyl glycol, up to 60 mol % of which, based on neopentyl glycol as 100 mol %, can be replaced by propanediol-(1,2), and that component II is a mixture of II.1 95 to 70 mol % of one or more aromatic dicarboxylic acids, up to 30 mol % of which, based on total aromatic dicarboxylic acid as 100 mol %, can be replaced by cycloaliphatic dicarboxylic acid, and II.2 5 to 3 mol % of one or more aliphatic dicarboxylic acids.



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 008 344  
A2

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 79102288.2

(51) Int. CL<sup>3</sup>: C 09 D 3/66  
C 08 G 63/18

(22) Anmeldetag: 05.07.79

(30) Priorität: 28.08.78 DE 2837522  
08.03.79 DE 2909080

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
05.03.80 Patentblatt 80/5

(44) Benannte Vertragsstaaten:  
BE CH FR GB IT NL SE

(71) Anmelder: CHEMISCHE WERKE HÜLS AG  
• RSP Patente / PB 15 - Postfach 13 20  
D-4370 Marl (DE)

(72) Erfinder: Dörffel, Jörg, Dr.  
Bitterfelder Strasse 4  
D-4370 Marl (DE)

(72) Erfinder: Haneklaus, Karl-Heinz  
Röntgenstrasse 16  
D-4370 Marl (DE)

(72) Erfinder: Speier, Peter  
Hammkamp 13  
D-4370 Marl (DE)

(54) Flüssige Überzugsmittel.

(55) Flüssige Überzugsmittel mit einem Bindemittel, bestehend aus

A. 45 - 5 Gewichtsprozent Aminoplasten und B. 55 - 95 Gewichtsprozent linearen Polyester mit einem Molgewicht von 1 500 bis 5 000

wobei die Polyester der Komponente B. durch Kondensieren

von I. Butandiol, Neopentylglykol, Propandiol sowie weiteren längerkettigen Diolen mit II. aromatischen und ggf. aliphatischen Dicarbonsäuren erhalten werden, mit dem Kennzeichen, daß die Komponente I. ein Gemisch darstellt, bestehend aus

I.1 5 - 30 Molprozent Butandiol-(1.n), wobei n den Wert 3 oder 4 annehmen kann.

I.2 95 - 70 Molprozent Neopentylglykol, das bis zu 60 Molprozent - bezogen auf Neopentylglykol entsprechend 100 Molprozent - durch Propandiol-(1.2) ersetzt sein kann

und I.3 0 - 30 Molprozent weiteren Diolen mit primären und/oder sekundären Hydroxylgruppen, die durch eine Kette von mindestens 3 C-Atomen getrennt sind

und daß die Komponente II. ein Gemisch darstellt, bestehend aus

II.1 95 - 70 Molprozent einer oder mehrerer aromatischer Dicarbonsäuren, die bis zu 30 Molprozent - bezogen auf alle aromatischen Dicarbonsäuren entsprechend 100 Molprozent - durch cycloaliphatische Dicarbonsäuren ersetzt sein können,

und II.2 5 - 30 Molprozent einer oder mehrerer aliphatischer Dicarbonsäuren.

A2

EP 0 008 344 A2

CHEMISCHE WERKE HÜLS AG  
- RSP PATENTE -

- 1 -

O.Z. 3038/3520

Flüssige Überzugsmittel

Gegenstand der Erfindung sind flüssige Überzugsmittel auf der Basis einer Mischung aus einem Bindemittel, üblichen Lösemitteln sowie gegebenenfalls üblichen Hilfsstoffen, wobei das Überzugsmittel als Bindemittel

5

- A. 45 - 5 Gewichtsprozent Aminoplaste
- und B. 55 - 95 Gewichtsprozent mindestens bifunktionelle, überwiegend freie Hydroxyl- neben gegebenenfalls freie Carboxylengruppen tragende lineare Polyester bzw. -gemische mit einem Molgewicht von 1 500 - 5 000

10

enthält, wobei die Polyester der Komponente B. durch Kondensieren

15

- von I. Butandiol, Neopentylglykol, Propandiol sowie weiteren längerkettigen Diolen mit primären und/oder sekundären Hydroxylgruppen
- mit II. überwiegend aromatischen neben aliphatischen Dicarbonsäuren mit 4 - 12 C-Atomen in der Kette

20

erhalten werden.

25

Überzugsmittel, die als Bindemittel Gemische aus Polyestern und Aminoplasten enthalten, zählen zum Stand der Technik (DE-OS 1 805 186, DE-AS 2 621 657, DE-PS

1 805 182). Die daraus hergestellten Überzüge weisen sehr  
gute technologische und mechanische Eigenschaften auf.

5 Die Überzugsmittelsysteme zeigen in der Praxis unter be-  
stimmten Auftragsbedingungen (dünne Überzugsschichten,  
sehr kurze Abluftzeit) nach dem Einbrünnen am Überzug ei-  
nen wesentlichen Mangel. Es werden wohl gleichmäßige  
10 Oberflächen erhalten, die jedoch Krater aufweisen. Abge-  
sehen davon, daß hierdurch ein optisch ungünstiges Bild  
vom Überzug entsteht, stellen die Krater eine Schwach-  
stelle dar, an der leicht eine Korrosion beginnen kann.

An sich ist die Kraterbildung eine für den Fachmann nicht  
15 unbekannte Fehlerquelle. Bei anderen Überzugsmittelsyste-  
men kann sie durch übliche Hilfsmittel, wie z. B. Ver-  
laufmittel, beseitigt werden. Bei den vorliegenden Syste-  
men aus Polyester und Aminoplasten hatte sich gezeigt,  
daß solche üblichen Maßnahmen nicht zu einem vollen Er-  
folg, d. h. zum vollständigen Verschwinden der Krater  
20 führen. Im Gegenteil - mit steigender Zugabe entsprechen-  
der Hilfsmittelmengen fallen einige lacktechnische Eigen-  
schaften, wie z. B. Überdruckbarkeit, der eingebroannten  
Überzüge ab. Aufgabe der Erfindung war es, das bekannte  
Überzugsmittelsystem so zu modifizieren, daß es unter  
25 allen Umständen glatte, kraterfreie Überzüge ergibt, ohne  
daß das für dieses System charakteristisch gute Eigen-  
schaftsbild verloren geht.

30 Diese Aufgabe wurde dadurch gelöst, daß in den Überzugs-  
mitteln neben den Aminoplasten als Bindemittel noch Poly-  
ester verwendet werden, die durch Kondensieren der Diol-  
komponente I. und der Säurekomponente II. erhalten wer-  
den, indem die Komponente I. ein Gemisch darstellt, be-  
stehend aus

35

- I.1 5 - 30 Molprozent Butandiol-(1.n), wobei n den Wert 3 oder 4 annehmen kann,
- I.2 95 - 70 Molprozent Neopentylglykol, das bis zu

60 Molprozent - bezogen auf Neopentylglykol entsprechend 100 Molprozent - durch Propandiol-(1.2) ersetzt sein kann

5 und I.3 0 - 30 Molprozent weiteren Diolen mit primären und/oder sekundären Hydroxylgruppen, die durch eine Kette von mindestens 3 C-Atomen getrennt sind

10 und daß die Komponente II. ein Gemisch darstellt, bestehend aus

15 II.1 95 - 70 Molprozent einer oder mehrerer aromatischer Dicarbonsäuren, die bis zu 30 Molprozent - bezogen auf alle aromatischen Dicarbonsäuren entsprechend 100 Molprozent - durch cycloaliphatische Dicarbonsäuren ersetzt sein können,

20 und II.2 5 - 30 Molprozent einer oder mehrerer aliphatischer Dicarbonsäuren.

25 Die Diolkomponente I. setzt sich vorzugsweise zusammen aus 10 bis 25 Molprozent Butandiol-(1.3) bzw. Butandiol-(1.4) und 90 bis 75 Molprozent Neopentylglykol. Darüber hinaus ist es eine bevorzugte Maßnahme, bis zu 50 Molprozent - den gesamten Neopentylglykolanteil als 100 Molprozent gerechnet - dieses Diol durch Propandiol-(1.2) zu ersetzen.

30 Als in untergeordneten Mengen mitzuverwendende Diole (I.3) mit primären und/oder sekundären Hydroxylgruppen, die durch eine Kette von mindestens 3 C-Atomen getrennt sind, eignen sich beispielsweise Propandiol-(1.3), Butandiol-(1.3), Butandiol-(1.4), Pentandiol-(1.4), Pentandiol-(1.5), Hexandiol-(1.4), Hexandiol-(1.5), Hexandiol-(1.6), 2-Ethylpropandiol-(1.3), 2-Ethylhexandiol-(1.3), Cyclohexandiol-(1.4) sowie 1,4-Bis-(hydroxymethyl)-cyclohexan. Diese Diole sollen sich grundsätzlich von dem als Komponente I.1 genannten Butandiol-(1.4) unterscheiden.

Als aromatische Dicarbonsäuren sind u. a. Phthalsäure, Isophthalsäure oder Terephthalsäure geeignet. Sie werden vorzugsweise in Mengen von 90 bis 75 Molprozent eingesetzt, wobei Isophthalsäure und insbesondere Phthalsäure der Vorzug gegeben wird. Bis zu 30 Molprozent, vorzugsweise < 15 Molprozent - bezogen auf alle aromatischen Dicarbonsäuren entsprechend 100 Molprozent - können diese durch cycloaliphatische Säuren, wie Hexahydroterephthalsäure, Tetrahydronaphthalsäure, Hexahydronaphthalsäure, Hexahydroisophthalsäure, Endomethylentetrahydronaphthalsäure, Endoethylentetrahydronaphthalsäure bzw. Hexachlorendomethylen-tetrahydronaphthalsäure, ersetzt werden.

Als aliphatische Säuren der Komponente II.2 können z. B. Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Korksäure, Sebazinsäure, Azelainsäure, Decandicarbonsäure, 2.2.4-Trimethyladipinsäure oder 2.4.4-Trimethyladipinsäure, eingesetzt werden. Die Verwendung gesättigter aliphatischer Dicarbonsäuren mit 4 bis 6 C-Atomen, insbesondere Adipinsäure, wird bevorzugt. Die genannten Säuren werden insbesondere in Mengen von 10 bis 25 Molprozent eingesetzt.

Anstelle der freien Dicarbonsäuren können auch ihre Ester mit kurzkettigen Alkoholen, wie z. B. Methanol, Ethanol, Propanol, als Ausgangsprodukte gewählt werden. Sofern die Dicarbonsäuren Anhydride bilden, können auch diese verwendet werden.

Die zu den Komponenten I.3 bzw. II. aufgezählten Diole bzw. Dicarbonsäuren können sowohl einzeln als auch im Gemisch eingesetzt werden.

Überzüge mit besonders guten Eigenschaften werden dann erhalten, wenn in den Überzugsmitteln als Bindemittelkomponente Polyester verwendet werden, deren mittleres Molekulargewicht vorzugsweise im Bereich von 2 000 bis 4 000, insbesondere von 2 500 bis 3 500 liegt. Unter mittlerem Molekulargewicht wird dasjenige verstanden, welches als

Zahlenmittel ausgedrückt und durch Endgruppentitration bestimmt wird. - Ferner ist es von Vorteil, wenn solche Polyester verwendet werden, die überwiegend Hydroxylendgruppen besitzen.

5

Die Zusammensetzung der Polyester sowie ihr Molekulargewicht haben einen wesentlichen Einfluß auf das lacktechnische Verhalten der Überzugsmittel bzw. auf die Eigenschaften der eingearbeiteten Überzüge. Nach welchen Gesichtspunkten die Säurekomponente und das Molekulargewicht auszuwählen bzw. einzustellen sind, ist dem Fachmann bekannt (siehe z. B. DE-PS 1 805 182, Spalte 4, Zeile 42 ff). Es ist weiterhin selbstverständlich, bei der Auswahl der Säurebausteine zu beachten, daß die daraus hergestellten Polyester mit den mitzuverwendenden Aminoplasten eine ausreichende Löslichkeit bzw. Verträglichkeit aufweisen.

20

Das gleiche gilt für die Zusammensetzung der Diolkomponente. Wird ausschließlich Neopentylglykol als Diol verwendet, so werden Überzugsmittel erhalten, die im Vergleich zu den erfindungsgemäßen Überzügen mit schlechten mechanischen Eigenschaften, insbesondere bezüglich der Haftfestigkeit nach starker Verformung (Tiefziehen) führen. Außerdem sind Glanz und Oberflächenglätte der Überzüge unbefriedigend. Weiterhin neigen derartige Polyester bei höherem Anteil an aromatischen Dicarbonsäuren, die zur Erreichung ausreichender Härte der Überzüge erforderlich sind, in üblichen Lacklösemitteln, wie z. B. Aromaten, Estern oder deren Mischungen, zum Kristallisieren. Sie sind daher für die Praxis nicht geeignet.

35

Das als wesentliche Diolkomponente vorliegende Neopentylglykol kann bis zu 60 % durch Propandiol-(1.2) ersetzt werden. Darüber hinausgehende Propandiol-(1.2)-Anteile führen zu Überzügen mit Kratern. Wird das Neopentylglykol teilweise durch Ethylenglykol ersetzt, werden Überzugsmittel erhalten, die ebenfalls nur zu Überzügen mit Kratern führen.

Ersetzt man das erfundungsgemäß mitzuverwendende Butan-  
diol (gemäß Komponente I.1 des Patentanspruches) voll-  
ständig durch andere Diole, von denen bekannt ist, daß  
sie flexiblere Überzüge ergeben, so z. B. Diethylengly-  
kol, Dipropylenglykol oder Hexandiol-(1.6), so werden  
gleichfalls ausschließlich Überzüge mit Kratern erhalten.

Die Herstellung der Polyester erfolgt nach bekannten Me-  
thoden, wie sie beispielsweise in DE-PS 1 805 182, Spal-  
te 4, Zeile 16 ff, beschrieben sind. In der Regel wird  
zur Herstellung der Polyester in der Ausgangsmischung ein  
Diol/Dicarbonsäure-Verhältnis gewählt, welches  $> 1$  ist.  
Üblicherweise wird die Veresterungsreaktion solange  
durchgeführt, bis Polyester mit Säurezahlen  $< 10$  mg KOH/g  
erhalten werden.

Als geeignete Aminoplaste kommen die bekannten Umset-  
zungsprodukte von Aldehyden, insbesondere Formaldehyd  
mit mehreren Amino- oder Amidogruppen tragenden Substanzen  
infrage, wie z. B. Melamin, Harnstoff, Dicyandiamid,  
Benzoguanamin etc. Besonders geeignet sind die mit Alko-  
holen mit 1 bis 4 C-Atomen in der Kette veretherten Mel-  
amin-Formaldehyd-Kondensate, wie sie z. B. bei D. H. So-  
lomon, The Chemistry of Organic Filmformers, 235 - 240,  
John Wiley & Sons, Inc., New York, 1967, beschrieben wer-  
den.

Das Gewichtsverhältnis Polyester zu Aminoplast kann zwi-  
schen 55 : 45 und 95 : 5, vorzugsweise zwischen 75 : 25  
und 90 : 10 schwanken; das für den jeweiligen Verwen-  
dungszweck der Lacke optimale Verhältnis läßt sich durch  
wenige Vorversuche leicht ermitteln. Dabei ist zu berück-  
sichtigen, daß häufig durch Erhöhung des Aminoplastan-  
teils die Härte der Lackfilme erhöht und deren Elastizi-  
tät vermindert wird, während bei Erniedrigung des Amino-  
plastanteils die Härte nachläßt und die Flexibilität zu-  
nimmt.

Zur Herstellung der Überzüge werden in der Regel zunächst Polyester und Aminoplast in üblichen Lacklösemitteln, wie beispielsweise Toluol, Xylol, Gemischen höhersiedender aromatischer Kohlenwasserstoffe, Propanol, i-Propanol,  
5 Butanol, Ethylacetat, Butylacetat, Ethylglykolacetat, Butylglykol, Methylethylketon, Methylisobutylketon, Cyclohexanon, Trichlorethylen oder auch Gemische der genannten Lösemittel, gelöst.

10 Der Bindemittelgehalt der Überzugsmittel kann je nach Verwendungszweck in den üblichen Grenzen schwanken. Die erfindungsgemäßen Überzugsmittel können neben größeren Mengen Pigment die üblichen Zusatz- und Hilfsstoffe enthalten, insbesondere Verlaufmittel oder zusätzlich andere Bindemittel, wie z. B. Epoxidharze bzw. hydroxylgruppenhaltige Silikonharze.  
15

Das Bindemittel/Pigment-Verhältnis wird durch den jeweiligen Verwendungszweck des Überzugs bestimmt. So werden die Bindemittel, wenn sie zur Herstellung von Autodecklacken oder Industrielacken eingesetzt werden, im Verhältnis 1 : 0,3 bis 1 : 1 pigmentiert. Selbst bei einem Bindemittel/Pigment-Verhältnis von 1 : 1,1 bis 1 : 1,3, wie es bei der Emballagenlackierung oder beim Coil-coating üblich ist, zeigen die Überzüge ungewöhnlich gute Eigenschaften. Das erfindungsgemäße Überzugsmittel kann auch noch höhere Pigmentgehalte aufweisen, wie sie z. B. bei der Herstellung von Grundierungen üblich sind.  
25

30 Das erhaltene Überzugsmittel wird nach üblichen Verfahren, beispielsweise Streichen, Spritzen, Tauchen oder Walzen - kalt, warm oder heiß - aufgetragen und bei Temperaturen zwischen 100° und 350 °C, vorzugsweise zwischen 120 und 320 °C eingearbeitet. Die dabei ablaufenden Vernetzungsreaktionen werden durch saure Verbindungen katalytisch beschleunigt. Insbesondere bei Verwendung von nahezu vollständig veretherierten Hexamethylolmelaminderivaten werden daher bevorzugt saure Katalysatoren, wie  
35

z. B. p-Toluolsulfonsäure, dem Überzugsmittel zugesetzt. Da es bei Einsatz dieser stark sauren Verbindungen bereits bei Raumtemperatur zu einer Erhöhung der Viskosität des Überzugsmittels kommen kann, ist es angebracht, geblockte Katalysatoren einzusetzen, die erst bei höheren Temperaturen ihre katalytische Wirksamkeit entfalten. Aus Gründen der verbesserten Lagerstabilität und der besseren elektrostatischen Verarbeitbarkeit ist die Verwendung von solchen geblockten Säuren bevorzugt, wie sie in der DE-AS 5 2 345 114 oder DE-PS 2 356 768 beschrieben sind. Bei Einsatz von höherreaktiven Aminoplasten wird vorzugsweise 10 auf einen Zusatz von Katalysatoren verzichtet.

Sofern es die Umstände gebieten, kann auch dadurch der 15 Zusatz von stark sauren Substanzen vermieden werden - insbesondere bei Verwendung von Polyester mit sehr niedriger Säurezahl - indem diese mit etwa 1 bis 5 Gewichtsprozent - bezogen auf den Polyester - eines Anhydrids 20 einer relativ stark sauren Dicarbonsäure, wie z. B. Maleinsäure oder Trimellitsäure, umgesetzt werden.

Die erfindungsgemäß hergestellten Überzüge haben eine Fülle von guten Eigenschaften. Sie sind hochglänzend, gut 25 pigmentierbar und besitzen eine ausgezeichnete Haftung - insbesondere auf Metallen. Bei Salzsprühversuchen, Tropentests und Prüfungen im Weatherometer zeigen sie eine gute Korrosionsschutzwirkung und Wetterbeständigkeit. Die Überzugsmittel selbst zeigen, insbesondere bei Verwendung nichtionogen geblockter Katalysatoren oder Einsatz höherreaktiver Melaminharze, gute Lagerstabilitäten. Außerdem 30 zeichnen sich diese Systeme durch gute Standfestigkeit an senkrechten Flächen während des Einbrennens aus.

Eine herausragende Eigenschaft der erfindungsgemäßen 35 Überzugsmittel ist die Tatsache, daß sie nach dem Einbrennen glatte, kraterfreie Überzüge ergeben, selbst wenn sie in dünner Schicht aufgetragen und anschließend nach einer nur sehr kurzen Abluftzeit eingearbeitet werden.

Gleichfalls hervorragend bewähren sich die Überzugsmit-  
tel systeme, wenn sie nach dem Auftragen in einer kurzen  
Zeit und deswegen bei relativ hohen Temperaturen einge-  
brannt werden. Auch unter diesen Bedingungen ergeben sich  
5 kraterfreie Überzüge. Die bisherigen, aus dem Stande der  
Technik bekannten Systeme führten unter den obengenannten  
Bedingungen zu nicht befriedigenden Ergebnissen.

### Beispiele

10

#### I. Polyesterherstellung

- a. 999 g Neopentylglykol, 108 g Butandiol-(1.4),  
1 066 g Phthalsäureanhydrid und 350 g Adipinsäure  
werden unter einem Stickstoffstrom auf 150 °C er-  
hitzt, 2 Stunden bei dieser Temperatur belassen und  
nach Erwärmung auf 200 °C weitere 37 Stunden unter  
Auskreisen des Wassers bis zu einer Säurezahl von  
15 4,9 mg KOH/g kondensiert. Nach dem Abkühlen der  
Schmelze wird der Polyester bei 120 °C 70 %ig in  
20 einem Gemisch aus einem handelsüblichen, hochsiedende  
aromatische Kohlenwasserstoffe enthaltenden Lösemittel  
(SOLVESSO® 150) und Ethylglykol (9 : 1) gelöst.
- b. 636 g Neopentylglykol, 465 g Propandiol-(1.2),  
25 1 587 g Phthalsäureanhydrid und 361 g Adipinsäure  
werden innerhalb von 11 Stunden bei einer maximalen  
Temperatur von 200 °C bis zu einer Säurezahl von 76  
mg KOH/g umgesetzt. Nach Abkühlung auf 150 °C werden  
194 g Butandiol-(1.4) hinzugefügt. Unter weiterem  
30 Auskreisen des Wassers wird die Veresterung inner-  
halb von 25 Stunden bei 200 °C bis zu einer Säure-  
zahl des Polyesters von 4,4 mg KOH/g fortgeführt.  
Das Harz wird wie unter I.a angegeben gelöst.
- c. 35 632 g Neopentylglykol, 462 g Propandiol-(1.2),  
202 g Butandiol-(1.3), 1 539 g Phthalsäureanhydrid  
und 350 g Adipinsäure werden unter einem Stickstoff-  
strom auf 150 °C erhitzt, 2 Stunden bei dieser Tem-

5

peratur belassen und nach Erwärmung auf 200 °C 41 weitere Stunden unter Auskreisen des Wassers bis zu einer Säurezahl von 4,8 mg KOH/g kondensiert. Der erhaltene Polyester weist eine Hydroxylzahl von 40,5 mg KOH/g auf, entsprechend einem mittleren Molekulargewicht von 2 470. Das Harz wird wie unter I.a angegeben gelöst.

### II. Herstellung des Überzugsmittels

0 Die 70 %ige Polyesterlösung wird im Verhältnis 82 : 18 - bezogen auf den Polyester - mit einem handelsüblichen flüssigen, weitgehend methylveretherten Hexamethylolmelamin (MAPRENAL® MF 900) gemischt und mit Titandioxid im Verhältnis 1 : 0,8 (Bindemittel : Pigment) pigmentiert. Nach Zugabe von 3,4 % - bezogen auf das Gesamtbindemittel - einer handelsüblichen 50 %igen Lösung eines nichtionogenen geblockten Katalysators wird das Überzugsmittel mit einem Gemisch aus SOLVESSO 150 und Ethylglykol (8 : 2) auf eine Viskosität verdünnt, die im DIN-Becher 4 (DIN 0 53 211) einer Auslaufzeit von 90 sec entspricht.

### III. Herstellung und Prüfung der Überzüge

5 Zur Prüfung wird das Überzugsmittel gemäß II. mit einer Spiralwalze auf 0,7 mm starke zinkphosphatierte Probebleche aufgebracht und unverzüglich bei einer Ofentemperatur von 265 °C bzw. 315 °C (Objekttemperatur in beiden Fällen: ca. 235 °C) 60 sec bzw. 0 120 sec eingearbeitet. Die Überzüge wiesen eine Schichtdicke von 25 bis 30 µm auf.

5

Zur Bestimmung der Flexibilität wird der T-Bend-Test durchgeführt; hierbei wird eine gute Flexibilität durch niedrige Zahlenwerte ausgedrückt, mit steigenden Werten verschlechtert sich die Eigenschaft. Die Härte wird als Bleistifthärte bestimmt. Beide Untersuchungen werden gemäß der ECCA-Norm durchgeführt.

- Zur Feststellung der Güte der Haftung des Überzugs auf der Oberfläche des Probebleches wird in Anlehnung an die ECCA-Norm ein in der Praxis üblicher Test durchgeführt.
- 5 Hierbei wird nach Durchführung des T-Bend-Testes an dem gleichen Probestück auf die Knickstelle ein Klebeband gedrückt und mit rascher Bewegung abgerissen. Die für diese Messung angegebene Maßzahl bedeutet denjenigen T-Bend-Wert, bei dem die Beschichtung gerade noch nicht abgerissen wird.
- 10 Die Glanzwerte werden nach Gardener (Reflexionswinkel: 60 °) bestimmt.
- 15 Alle Mengenangaben beziehen sich auf das Gewicht, es sei denn, es werden andere Einheiten ausdrücklich angeführt.
- Mit Buchstaben gekennzeichnete Versuche sind nicht erfundungsgemäß.
- 20 Die Polyester der Versuche 1, 2, 3, D, E, F und G werden gemäß I.a, der des Versuches 4 gemäß I.b und die der Versuche 5, 6, H, I, K und L gemäß I.c hergestellt. Die Polyester (PE) besaßen nachstehende Zusammensetzung (Tabelle 1) und Eigenschaften (Tabelle 2). Die Herstellung von Lacken und Überzügen sowie deren Prüfung erfolgte in den Versuchen 1, 2, 3, 5 und 6 bzw. D bis L wie unter II. und III. beschrieben. Der Polyester des Versuches 4 wurde entsprechend Versuch A zu einem Überzugsmittel verarbeitet.

0008344

- 12 -

O.Z. 3038/3520

Tabelle 1

Versuch	PE*) aus [Mol]	mittleres Mol- gewicht **)	Säurezahl [mg KOH/g]
5	1 8 NPG 1 BD-(1.4) 6 PSA 2 ADS	2 360	4,9
10	2 7 NPG 2 BD-(1.4) 6 PSA 2 ADS	2 670	4,7
15	3 3,8 NPG 3,8 PG 1,4 BD-(1.4) 6,5 PSA 1,5 ADS	2 955	5,3
20	4 5,1 NPG 5,1 PG 1,8 BD-(1.4) 8,95 PSA 2,05 ADS	2 865	4,4
25	5 3,8 NPG 3,8 PG 1,4 BD-(1.3) 6,5 PSA 1,5 ADS	2 470	4,8
30	6 7,5 NPG 1,5 BD-(1.3) 6 PSA 2 ADS	2 380	4,9
D	D 9 NPG 6 PSA 2 ADS	2 350	4,8
35	E 4 NPG 5 BD-(1.4) 6 PSA 2 ADS	3 050	9,7

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Versuch	PE*) aus [Mol]	mittleres Mol- gewicht**)	Säurezahl [mg KOH/g]
5 F	3,8 NPG 3,8 PG 1,4 DEG 6,5 PSA 1,5 ADS	2 620	4,7
10 G	2,8 NPG 4,8 PG 1,4 BD-(1.4) 6,5 PSA 1,5 ADS	3 050	5,2
15 H	9 NPG 6 PSA 2 ADS	2 350	4,8
20 I	3,8 NPG 3,8 PG 1,4 DEG 6,5 PSA 1,5 ADS	2 620	4,7
25 K	3,8 NPG 3,8 PG 1,4 HD 6,5 PSA 1,5 ADS	2 140	4,3
30 L	2,8 NPG 4,8 PG 1,4 BD-(1.3) 6,5 PSA 1,5 ADS	2 475	4,2

\*) NPG = Neopentylglykol

BD-(1.3) = Butandiol-(1.3)

BD-(1.4) = Butandiol-(1.4)

PG = Propandiol-(1.2)

DEG = Diethyleneglykol

Tabelle 1 (Fortsetzung)

\*) HD = Hexandiol-(1.6)

PSA = Phthalsäureanhydrid

5 ADS = Adipinsäure

\*\*) Zahlenmittel - bestimmt durch Endgruppentitration

Versuch A (gemäß DE-PS 1 805 182)

Aus 5 Molen Ethyenglykol, 5 Molen Propandiol-(1.2), 1,2  
Molen Diethyenglykol, 8,3 Molen Phthalsäureanhydrid und  
1,9 Molen Adipinsäure wird ein Polyester mit einer Säure-  
zahl von 4,7 mg KOH/g hergestellt. Das Harz besitzt ein  
mittleres Molekulargewicht von 2 545.

Eine 70 %ige Lösung des Polyesters in Ethylglykolacetat  
wird mit einem handelsüblichen, weitgehend methylverether-  
ten Hexamethylaldehydamin im Verhältnis - bezogen auf den  
Polyester - von 82 : 18 gemischt, mit Titandioxid im Ver-  
hältnis (Bindemittel : Pigment) 1 : 1 in Gegenwart von  
0,3 Gewichtsprozent eines handelsüblichen Verlaufmittels  
(MODAFLOW®) und 0,1 Gewichtsprozent eines Netzmittels  
(MARLINAT® DF 8) pigmentiert und mit 3,4 % - bezogen auf  
das Gesamtbindemittel - einer handelsüblichen 50 %igen  
Lösung eines nichtionogenen geblockten Katalysators ver-  
setzt. Nach Verdünnung mit einem Ethylglykolacetat/SOL-  
VESSO 150-Gemisch (5,2 : 4,8) auf eine Viskosität ent-  
sprechend einer Auslaufzeit von 100 sec im DIN-Becher 4  
(berechneter Feststoffgehalt: 78 %) erfolgte die Herstel-  
lung und Prüfung des Überzugs wie unter III. beschrieben.

Der Überzug weist sehr gute mechanische Eigenschaften auf  
(T-Bend-Test: 0, Bleistifthärte: H). Infolge des Auftre-  
tens von Kratern ist er jedoch für die Praxis unbrauch-  
bar. -

Versuch B (gemäß DE-OS 1 805 186)

Aus 10 Molen Ethylenglykol, 7,5 Molen Phthalsäureanhydrid und 1,5 Molen Adipinsäure wird ein Polyester mit einer Säurezahl von 4,2 mg KOH/g hergestellt. Das Harz besitzt ein mittleres Molekulargewicht von 2 210. Die Herstellung des Überzugsmittels und des Überzuges sowie deren Prüfung erfolgte wie unter Versuch A beschrieben.

10 Versuch C (gemäß DE-AS 2 621 657, Beispiel 1)

Aus 5 Molen Ethylenglykol, 4 Molen Neopentylglykol, 2 Molen Hexandiol-(1.6), 7 Molen Phthalsäureanhydrid, 2 Molen Isophthalsäure und 1 Mol Adipinsäure wird ein Polyester mit einer Säurezahl von 6,7 und einer Hydroxylzahl von 43,5 mg KOH/g hergestellt. Der Polyester wird 70 %ig in einem Gemisch aus SOLVESSO 150 und Ethylglykol (9 : 1) gelöst. Die Herstellung des Überzugsmittels und der Überzüge erfolgte wie unter II. und III. beschrieben.

0008344

O.Z. 3038/3520

- 16 -

Tabelle 2

Ver- such	*)	T-Bend-Test ohne Klebebandabriß	mit Klebebandabriß	Bleistift- härte	Glanz [%]	Aussehen der Beschichtung
1	a	0	1	H	87	einwandfreie Oberfläche, keine Krater- bildung
2	a	0	0	F	91	wie Versuch 1
3	a	0	1	H	90	wie Versuch 1
4	a	0	0-1	H	-	wie Versuch 1
5	a	0	1-2	H	90	guter Verlauf, kraterfrei
	b	0	1-2	2H	89	guter Verlauf, kraterfrei
6.	b	0	0-1	2H	89	guter Verlauf, kraterfrei
B	a	0	0-1	F	-	Kraterbildung
C	a	1	4	H	90	wie Versuch B
D	a	1	3	H	73	Apfelsinen- schaleneffekt
E	a	0	1	HB	78	Apfelsinen- schaleneffekt
F	a	1	3	F	89	wie Versuch B
G	a	1	2	H	91	wie Versuch B
H	a	1	3	H	73	Apfelsinen- schaleneffekt
I	a	1	3	F	89	Kraterbildung
K	a	0	2	H	81	Kraterbildung
L	b	1-2	2	2H	83	Kraterbildung

\*) Einbrennbedingungen:

a = 315 °C/60 sec

b = 265 °C/120 sec

35

**Patentanspruch:**

Flüssiges Überzugsmittel auf der Basis einer Mischung aus einem Bindemittel, üblichen Lösemitteln sowie gegebenenfalls üblichen Hilfsstoffen, wobei das Überzugsmittel als Bindemittel

A. 45 - 5 Gewichtsprozent Aminoplaste und B. 55 - 95 Gewichtsprozent mindestens bifunktionelle, überwiegend freie Hydroxyl- neben gegebenenfalls freie Carboxylengruppen tragende lineare Polyester bzw. -gemische mit einem Molgewicht von 1 500 - 5 000

enthält und wobei die Polyester der Komponente B. durch Kondensieren

von I. Butandiol, Neopentylglykol, Propandiol sowie weiteren längerkettigen Diolen mit primären und/ oder sekundären Hydroxylgruppen mit II. überwiegend aromatischen neben aliphatischen Dicarbonsäuren mit 4 - 12 C-Atomen in der Kette

erhalten werden, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente I. ein Gemisch darstellt, bestehend aus

I.1 5 - 30 Molprozent Butandiol-(1.n), wobei n den Wert 3 oder 4 annehmen kann,  
I.2 95 - 70 Molprozent Neopentylglykol, das bis zu 60 Molprozent - bezogen auf Neopentylglykol entsprechend 100 Molprozent - durch Propandiol-(1.2) ersetzt sein kann  
und I.3 0 - 30 Molprozent weiteren Diolen mit primären und/oder sekundären Hydroxylgruppen, die durch eine Kette von mindestens 3 C-Atomen getrennt sind

0008344

- 2 -

O.Z. 3038/3520

und daß die Komponente II. ein Gemisch darstellt, bestehend aus

5           II.1 95 - 70 Molprozent einer oder mehrerer aromatischer Dicarbonsäuren, die bis zu 30 Molprozent - bezogen auf alle aromatischen Dicarbonsäuren entsprechend 100 Molprozent - durch cycloaliphatische Dicarbonsäuren ersetzt sein können,  
10           und II.2 5 - 30 Molprozent einer oder mehrerer aliphatischer Dicarbonsäuren.